

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-122519

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.Cl.

C01G 49/02
// B01J 20/06

(21)Application number : 03-152461

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 27.05.1991

(72)Inventor : OKUDA YOSHIRO

(54) HYDRATED AMORPHOUS FERRIC OXIDE PARTICLE POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce hydrated amorphous ferric oxide particle powder on an industrial scale by hydrolyzing jarosite produced from ferrous sulfate suitable as an adsorbent for sulfur oxides, hydrogen sulfide, nitrogen oxides, etc., in air or in a gas or as a deodorant, catalyst, etc.

CONSTITUTION: A mixture of an aqueous solution of ferrous sulfate, an aqueous solution of an alkali metal sulfate or ammonium sulfate and an aqueous solution of sulfuric acid is oxidized and the obtained jarosite particles are washed and suspended in water. The aqueous suspension is incorporated with an aqueous solution of an alkali hydroxide or aqueous solution of ammonia and stirred under heating to form hydrated amorphous ferric oxide particles. The particles are separated by filtration, washed and dried to obtain the objective hydrated amorphous ferric oxide particle powder having an average particle diameter of 3-30 μ m, a BET specific surface area of 150-300m²/g and a bulk density of 0.7-1.1g/mL.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than abandonment
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 27.04.2000

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122519

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int. Cl. ⁵

識別記号

F I

C01G 49/02

A

// B01J 20/06

A 7202-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

(21)出願番号 特願平3-152461

(22)出願日 平成3年(1991)5月27日

(71)出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72)発明者 奥田 嘉郎

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(54)【発明の名称】 非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末及びその製造法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 大気やガス中の硫黄酸化物、硫化水素等や窒素酸化物等の吸着剤、脱臭剤及び触媒等に好適な硫酸第一鉄を用いて生成されたジャロサイト粒子を加水分解して得られる非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末を工業的に提供する。

【構成】 硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶液との混合溶液を酸化反応することにより生成したジャロサイト粒子を、洗浄後、水性懸濁液とし、該懸濁液に水酸化アルカリ水溶液又はアンモニア水溶液を加えて加熱攪拌することにより生成した非晶質含水酸化第二鉄粒子を濾別、洗浄、乾燥して球状を呈した平均径が3～30 μ m、BET比表面積が150～300m²/gでかさ密度が0.7～1.1g/mlである非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 球状を呈した平均径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積が $150 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ でかさ密度が $0.7 \sim 1.1 \text{g/ml}$ である非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末。

【請求項 2】 硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶液との混合溶液に、酸素含有ガスを通気して 45°C を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイト粒子を生成させ、生成したジャロサイト粒子を洗浄した後、水中に分散して水性懸濁液とし該懸濁液に水酸化アルカリ水溶液又はアンモニア水溶液を加えて加熱攪拌することにより、非晶質含水酸化第二鉄粒子を生成させ、生成した非晶質含水酸化第二鉄粒子を濾別、洗浄、乾燥して球状を呈した平均径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積が $150 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ でかさ密度が $0.7 \sim 1.1 \text{g/ml}$ である非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末を得ることを特徴とする非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の製造法。

【請求項 3】 硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶液との混合溶液に、酸素含有ガスを通気して 45°C を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイト粒子を生成させ、生成したジャロサイト粒子を濾別して濾液を回収する第 1 の工程と、次いで、第 1 の工程で回収した濾液に新たに硫酸第一鉄と水酸化アルカリ又はアンモニアとを加えた新たな混合溶液に、酸素含有ガスを通気して 45°C を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイト粒子を生成させる第 2 の工程と、続いて、第 2 の工程で生成したジャロサイト粒子を濾別して回収した濾液を用いて第 2 の工程の反応を繰り返すことにより、ジャロサイト粒子を生成させ、生成したジャロサイト粒子を濾別する第 3 の工程と前記第 1～3 の各工程で得られたジャロサイト粒子を洗浄した後に水中に分散して水性懸濁液とし該懸濁液に水酸化アルカリ水溶液又はアンモニア水溶液を加えて加熱攪拌することにより、非晶質含水酸化第二鉄粒子を生成させ、生成した非晶質含水酸化第二鉄粒子を濾別、洗浄、乾燥して球状を呈した平均径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積が $150 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ でかさ密度が $0.7 \sim 1.1 \text{g/ml}$ である非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末を得る第 4 の工程とからなることを特徴とする非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の製造法。

【請求項 4】 硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶液との混合溶液に、酸素含有ガスを通気して 45°C を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイト粒子を生成させ、生成したジャロサイト粒子を洗浄して得られたスラリー又は、硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶

液との混合溶液に、酸素含有ガスを通気して 45°C を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイト粒子を生成させ、生成したジャロサイト粒子を濾別して濾液を回収する第 1 の工程と、次いで、第 1 の工程で回収した濾液に新たに硫酸第一鉄と水酸化アルカリ又はアンモニアとを加えた新たな混合溶液に、酸素含有ガスを通気して 45°C を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイト粒子を生成させる第 2 の工程と、続いて、第 2 の工程で生成したジャロサイト粒子を濾別して回収した濾液を用いて第 2 の工程の反応を繰り返すことにより、ジャロサイト粒子を生成させ、生成したジャロサイト粒子を濾別する第 3 の工程とからなる前記第 1～3 の各工程で得られたジャロサイト粒子を洗浄して得られたスラリーを水中に分散してジャロサイトとして $100 \sim 1000 \text{g/l}$ の範囲の水性懸濁液とした後、水酸化アルカリ水溶液又はアンモニア水溶液を加えてジャロサイト中の SO_4 に対してアルカリ添加比を当量以上とし、 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度範囲で $5 \sim 60$ 分間の範囲で加熱攪拌することにより、非晶質含水酸化第二鉄粒子を生成させ、生成した非晶質含水酸化第二鉄粒子を濾別、洗浄、乾燥して球状を呈した平均径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積が $150 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ でかさ密度が $0.7 \sim 1.1 \text{g/ml}$ である非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末を得ることを特徴とする非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末及びその製造法に関するものである。

【0002】 本発明に係る非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の主な用途は、大気やガス中の硫黄酸化物、硫化水素等や窒素酸化物等の吸着剤、脱臭剤及び触媒等である。

【0003】 また、塗料、印刷インク、化粧料、ゴム・プラスチック用着色顔料、フェライト及び磁気記録用磁性粒子粉末等の原料として用いることもできる。

【0004】

【従来の技術】 大気やガス中の硫黄酸化物、硫化水素等や、窒素酸化物等は大気汚染の元凶であるが、近年、産業の発達に伴う燃焼炉の増大や自動車の普及により大量の排ガスが排出されたおり、種々の対策が採られているが未だ不十分であるのが現状であり、ガス中の硫黄酸化物、硫化水素等や窒素酸化物等の吸着能に優れた吸着剤、脱臭剤の開発が強く要望されている。

【0005】 この事実は、例えば、日本化学会発行「日本化学会誌」（1985年）第2315頁の「都市における大気中の窒素酸化物濃度は、種々の対策が実施されてもいまだ低下しないばかりでなく漸増の傾向さえ見え、窒素酸化物除去の努力がますます重要である。」なる記載の通りである。

【0006】 従来、一般に吸着剤として活性炭、シリカ

ゲル、ゼオライト等がよく知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】硫黄酸化物、硫化水素等や窒素酸化物等の吸着能に優れた吸着剤は現在最も要求されているところであるが、上述した通りの公知の吸着剤は、硫黄酸化物、硫化水素等や窒素酸化物等の吸着剤としては未だ不十分であることが指摘されている。

【0008】この事実は、例えば、日本化学会発行「日本化学会誌」(1978年)第665頁の「二酸化硫黄を吸着除去するために、活性炭をはじめ各種の金属酸化物などの無機化合物が研究されてきたが、吸着能力、選択性、再生法などになお問題があり、新しい吸着剤の開発が望まれている。」なる記載及び前出の日本化学会発行「日本化学会誌」(1985年)第2315頁の「一般的吸着剤である活性炭、シリカゲルおよびゼオライトはNO₂には有効ではあるが、NOを吸着する能力は十分ではない。このため、NOに対する吸着能の高い物質の開発が望まれている。」なる記載の通りである。

【0009】また、含水酸化鉄粒子粉末が、硫黄酸化物等の硫黄化合物に対する吸着能が優れていることが知られている。

【0010】この事実は、例えば、日本化学会発行「日本化学会誌」(1980年)第681頁の「……含水酸化鉄がSO₂を化学吸着する能力が高いことを見い出して以来、SO₂化学吸着材料としての可能性を検討する目的で、燃焼炉排ガス組成に近い混合気体からのSO₂吸着実験を行ない、SO₂吸着能は共存するH₂Oの影響をほとんど受けないことを知り、……」なる記載の通りである。

【0011】ところで、脱臭剤は、悪臭物質の硫黄化合物や窒素化合物等を脱臭剤の表面に吸着させるものであるから、脱臭剤の比表面積が大きくなる程吸着能が増すので、脱臭剤は出来るだけ比表面積が大きいことが要求される。

【0012】この事実は、例えば、前出の日本化学会発行「日本化学会誌」(1980年)第681頁の「固体表面の気体分子吸着の研究においては、表面積の大きい粉体を用いることが多い。……」なる記載の通りである。

【0013】比表面積を大きくするには一般に粒子の大きさを微細化すればよい。また、触媒として使用する場合においても、比表面積の大きいもの程触媒活性が高い。

【0014】しかしながら、前出、含水酸化鉄粒子粉末の比表面積は、粒子が微細になる程粒子の凝集が起こるので実用上100m²/g程度以下であるから吸着能はまだ不十分である。また、かさ密度も0.5g/ml程度以下とかさ高く、粉塵も発生し易いため、取り扱いなど作業性の悪いものである。

【0015】そこで、吸着剤、脱臭剤及び触媒として

は、活性度の高い非晶質体で比表面積が大きく、しかも、かさ密度が大きく作業性に優れたものが強く要求されており、本発明はこの要求に応えることを技術的課題とするものである。

【0016】尚、非晶質酸化鉄粒子粉末を得る方法として、特公昭59-27608号公報、特開昭64-83522号公報及び「メタラジカル トランザクションズ B (METALLURGICAL TRANSACTIONS B)」第10B巻(1979年)の第439~446頁に記載の各技術手段が知られている。

【0016】特公昭59-27608号公報に開示されたゲーサイトを加熱して結晶水を除去して得られる非晶質の活性酸化鉄とする技術手段においては、ゲーサイトを加熱脱水して得られたヘマタイトである。また、特開昭64-83522号公報に開示された技術手段は、硝酸鉄水溶液と有機溶媒とからなるW/O型エマルジョンと炭酸水素ナトリウム水溶液とから界面反応法による水和酸化鉄壁マイクロカプセルである。また、前掲「メタラジカル トランザクションズ B」に記載されたジャロサイトを加水分解させる技術手段においては、X線回折の結果、ヘマタイトの結晶となっていることが記載されている。

【0018】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0019】即ち、本発明は、球状を呈した平均径が3~30μm、BET比表面積が150~300m²/gでかさ密度が0.7~1.1g/mlである非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末、

【0020】硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶液との混合溶液に、酸素含有ガスを通気して45℃を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイトを生成させ、生成したジャロサイト粒子を洗浄した後、水中に分散して水性懸濁液とし該懸濁液に水酸化アルカリ水溶液又はアンモニア水溶液を加えて加熱攪拌することにより、非晶質含水酸化第二鉄粒子を生成させ、生成した非晶質含水酸化第二鉄粒子を濾別、洗浄、乾燥して球状を呈した平均径が3~30μm、BET比表面積が150~300m²/gでかさ密度が0.7~1.1g/mlである非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末を得ることを特徴とする非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の製造法、

【0021】硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶液との混合溶液に、酸素含有ガスを通気して45℃を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイトを生成させ、生成したジャロサイト粒子を濾別して濾液を回収する第1の工程と、次いで、第1の工程で回収した濾液に新たに硫酸第一鉄と水酸化アルカリ又はア

ンモニアとを加えた新たな混合溶液に、酸素含有ガスを通気して45℃を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイト粒子を生成させる第2の工程と、続いて、第2の工程で生成したジャロサイト粒子を濾別して回収した濾液を用いて第2の工程の反応を繰り返すことによって、ジャロサイト粒子を生成させ、生成したジャロサイト粒子を濾別する第3の工程と前記第1～3の各工程で得られたジャロサイト粒子を洗浄した後に水中に分散して水性懸濁液とし該懸濁液に水酸化アルカリ水溶液又はアンモニア水溶液を加えて加熱攪拌することにより、非晶質含水酸化第二鉄粒子を生成させ、生成した非晶質含水酸化第二鉄粒子を濾別、洗浄、乾燥して球状を呈した平均径が3～30μm、BET比表面積が150～300m²/gでかさ密度が0.7～1.1g/mlである非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末を得る第4の工程とからなることを特徴とする非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の製造法及び

【0022】硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶液との混合溶液に、酸素含有ガスを通気して45℃を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイト粒子を生成させ、生成したジャロサイト粒子を洗浄して得られたスラリー又は、硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶液との混合溶液に、酸素含有ガスを通気して45℃を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイト粒子を生成させ、生成したジャロサイト粒子を濾別して濾液を回収する第1の工程と、次いで、第1の工程で回収した濾液に新たに硫酸第一鉄と水酸化アルカリ又はアンモニアとを加えた新たな混合溶液に、酸素含有ガスを通気して45℃を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、ジャロサイト粒子を生成させる第2の工程と、続いて、第2の工程で生成したジャロサイト粒子を濾別して回収した濾液を用いて第2の工程の反応を繰り返すことによって、ジャロサイト粒子を生成させ、生成したジャロサイト粒子を濾別する第3の工程とからなる前記第1～3の各工程で得られたジャロサイト粒子を洗浄して得られたスラリーを水中に分散してジャロサイトとして100～1000g/lの範囲の水性懸濁液とした後、水酸化アルカリ水溶液又はアンモニア水溶液を加えてジャロサイト中のSO₄に対してアルカリ添加比を当量以上とし、30～90℃の温度範囲で5～60分間の範囲で加熱攪拌することにより、非晶質含水酸化第二鉄粒子を生成させ、生成した非晶質含水酸化第二鉄粒子を濾別、洗浄、乾燥して球状を呈した平均径が3～30μm、BET比表面積が150～300m²/gでかさ密度が0.7～1.1g/mlである非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末を得ることを特徴とする非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の製造法である。

【0023】次に、本発明実施にあたっての諸条件につ

いて述べる。

【0024】本発明における反応溶液の濃度はFeとして0.1～2.0mol/lである。より好ましくは0.2～1.0mol/lである。0.1mol/l未満の場合には、生産性が悪くなり経済的ではなく、2.0mol/lを越える場合には、反応槽内等においてジャロサイト粒子以外の芒硝等の結晶が析出したりするのでハンドリングが困難となる。

【0025】本発明において使用されるアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液としては、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウムなどの水溶液を使用することができる。

【0026】本発明における上記硫酸塩水溶液は、硫酸第一鉄水溶液のFeに対して5～200mol%である。5mol%未満の場合には、ジャロサイト粒子が生成し難く、200mol%を越える場合には、反応速度が遅くなり経済的ではない。

【0027】本発明において使用される硫酸水溶液は、0.02～0.1mol/lである。0.02mol/l未満の場合には、α-FeOOHが混入するため好ましくなく、0.1mol/lを越える場合には、反応速度が遅くなり好ましくない。

【0028】本発明における第2の工程において使用される水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの結晶か、又はアンモニアガスを用いることができる。水酸化アルカリ又はアンモニアは、第2の工程において使用する硫酸第一鉄に対して等モルである。

【0029】尚、本発明における第2の工程で使用する水酸化アルカリ又はアンモニアは、第1の工程で用いたアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と同一のものを使用する。同一のものを使用しない場合にもジャロサイト粒子は生成するが、アルカリによって組成が異なるため、異なった組成のジャロサイト粒子が混ざってしまう。

【0030】本発明における反応温度は45℃を越え沸点以下の温度範囲である。より好ましくは60～80℃である。45℃未満の場合には、反応速度が非常に遅くなり、沸点を越える場合には、特別の設備を要するなど好ましくない。

【0031】本発明における酸化手段は、酸素含有ガス（例えば、空気）を溶液中に通気することにより行ない、また、当該通気ガスや機械的操作により攪拌しながら行なう。

【0032】本発明は、実施例に示した回分式を繰り返す方法に限らず、反応液を連続的に抜き出し、ジャロサイト粒子と濾液を濾別し、濾液を反応槽に戻すと共に硫酸第一鉄とアルカリとを連続的に反応槽に供給する方法で行なうこともできる。

【0033】本発明においては、ジャロサイト粒子粉末

の使用目的により、ジャロサイト粒子の生成に際し、Al、Si、P、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ca、Ti、Cr、Sn、Pb等の異種元素を添加することもできる。

【0034】本発明における非晶質含水酸化第二鉄粒子を生成する際の前記ジャロサイト粒子は、洗浄した後に水酸化アルカリ水溶液又はアンモニア水溶液を加えて加熱撹拌する。洗浄した後のジャロサイト粒子とするのは、ジャロサイト粒子に鉄分等が付着残留している場合には、前記アルカリを加えた時にコロイド状沈澱が生じ、粒子の凝集や濾布の目づまりなどの支障を起こすからである。

【0035】本発明における非晶質含水酸化第二鉄粒子を生成させる水性懸濁液の濃度は、ジャロサイトとして100～1000g/lである。100g/l未満の場合には、経済的ではなく、1000g/lを越える場合には、撹拌能力にもよるが撹拌が不充分となり反応が均一に行なわれにくい。

【0036】また、前記非晶質含水酸化第二鉄粒子の生成における水酸化アルカリ水溶液又はアンモニア水溶液は、前記水酸化アルカリ又はアンモニアと同じものでよい。添加するアルカリ量はジャロサイト中のSO₄に対し当量以上である。当量未満の場合には、未反応のジャロサイトが残ることがあるので好ましくない。アルカリ濃度は高くてもよいが、経済的には1.1当量以下が好ましい。

【0037】尚、この場合は、ジャロサイト粒子を生成した時と同一のアルカリ水溶液でもよいし、また、異なるアルカリ水溶液であってもよい。

【0038】加熱撹拌する温度は、30～90℃であり、撹拌時間は5～60分間である。30℃未満の場合には、冷却などを行なう必要が生じるため好ましくなく、90℃を越える場合には、結晶化が起こるので好ましくない。撹拌時間が5分間未満の場合には、十分に反応せず未反応物が残り、60分間を越える場合には、結



(但し、R=K⁺、Na⁺、NH⁺ などである。)

と考えている。

【0044】尚、本発明の第1の工程で回収した濾液及び第2の工程で回収した濾液の組成は、ほぼ同等であり以下の通りである。

$$\text{Fe}^{2+} = 5 \sim 40 \text{ g/l}$$

$$\text{Fe}^{3+} = 5 \sim 15 \text{ g/l}$$

$$\text{R} = 0.5 \sim 30 \text{ g/l}$$

$$\text{SO}_4^{2-} = 70 \sim 150 \text{ g/l}$$

(但し、R=K⁺、Na⁺、NH⁺ などである。)

【0045】従って、第2の工程で回収した濾液を用いて、第2の工程と同様の反応を繰り返すことによってジャロサイト粒子のみを生成させることが出来るのである。

晶化が起こるので好ましくない。

【0039】本発明においては、前記生成条件により得られた板状、六面体状、八面体状等の粒子が凝集した平均径3～30μmの球状を呈したジャロサイト粒子を前記条件により加水分解することにより球状を呈した平均径が3～30μm、BET比表面積が150～300m²/gでかさ密度が0.7～1.1g/mlである非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末を得ることができる。

【0040】

10 【作 用】硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶液との混合溶液に、酸素含有ガスを通気して45℃を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、板状、六面体状、八面体状等の粒子が凝集した平均径3～30μmの球状を呈したジャロサイト粒子のみを生成させることが出来る。

【0041】又は、第1の工程においては、硫酸第一鉄水溶液とアルカリ金属又はアンモニウムイオンの硫酸塩水溶液と硫酸水溶液との混合溶液に、酸素含有ガスを通気して45℃を越え沸点以下の温度範囲で酸化反応を行なうことにより、板状、六面体状、八面体状等の粒子が凝集した平均径3～30μmの球状を呈したジャロサイト粒子のみを生成させることが出来る。

【0042】次いで、第2の工程においては、第1の工程で得られたジャロサイト粒子を濾別して回収した濾液に、反応溶液の総容量が増加しないように、下記反応式1に基づいて、第1の工程で生成したジャロサイト粒子の収量に相当する量の硫酸第一鉄の結晶と水酸化アルカリの結晶又はアンモニアガスを補給して新たな混合溶液とする。得られた新たな混合溶液を用いて、第1の工程と同条件による酸化反応を行なうことにより第1の工程と同等のジャロサイト粒子のみを生成させることが出来る。

【0043】本発明者は、第2の工程の反応式1は、



【0046】本発明において、前記ジャロサイト粒子粉末を用いて水酸化アルカリ又はアンモニアによって加水分解を行なうことにより非晶質含水酸化第二鉄粒子を生成させる。

【0047】非晶質であることは、X線回折の結果、図4に示す通り、明確なピークが認められなかったことから説明でき、また、含水物であることは、図5に示す通り、熱分析(SSC5000型熱分析システム、セイコー電子工業(株)製)により、150℃未満の温度で付着水を除去した後約200℃をピークとする強く化学吸着した水が除去されていることから明らかである。

【0048】前掲の「メタラジカル トランザクションズ B」記載のジャロサイト粒子を加水分解する技術手段においては、ヘマタイトの結晶となっているが、前述

した水性懸濁液の濃度、アルカリ濃度、加熱温度及び攪拌時間を制御していないため後出比較例らに示すようにヘマタイトの結晶が生起したものと思われる。

【0049】また、前述したように、これまで得られているジャロサイト粒子は出発原料が硫酸第二鉄であるため、本発明の硫酸第一鉄から得られたジャロサイト粒子との生成履歴の違いにより加水分解の条件も相違しているのではないかと考えている。

【0050】

【実施例】次に、実施例並びに比較例により、本発明を 10 説明する。

【0051】尚、以下の実施例並びに比較例における粒子の平均粒子径は、電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。カサ密度は、100mlのメスシリンダーに粉末を100mlになるまで加え、その時の重量を秤量して求めた。

【0052】＜ジャロサイト粒子粉末の製造＞

実施例1～7

比較例1～2；

【0053】実施例1

1. 8mol/lの FeSO_4 水溶液2500mlと、0.45mol/lの Na_2SO_4 水溶液1000ml（ FeSO_4 水溶液中のFeに対し10mol%に該当する。）及び0.23mol/lの H_2SO_4 1000ml（全反応溶液中で0.05mol/lに該当する。）を反応容器に投入して混合溶液とし、空気15000ml/minの割合で吹き込んで攪拌しながら、温度70℃において24時間酸化反応を行なって、沈澱物を生成させた。

【0054】生成した沈澱物を常法により、濾別、洗 30 浄、乾燥して209gの粒子粉末を得た。

【0055】得られた粒子粉末は、X線回折の結果、ジャロサイトであり、22 μm の六面体状の凝集した球状を呈した粒子であった。

【0056】実施例2

第1の工程として、1. 8mol/lの FeSO_4 水溶液2500mlと、0.45mol/lの Na_2SO_4 水溶液1000ml（ FeSO_4 水溶液中のFeに対し10mol%に該当する。）及び0.23mol/lの H_2SO_4 1000ml（全反応溶液中で0.05mol/lに該当する。）を反応容器に投入して混合溶液と 40

し、空気15000ml/minの割合で吹き込んで攪拌しながら、温度70℃において24時間酸化反応を行なって、第1の工程の沈澱物を生成させ、これを濾別して濾液を回収した。

【0057】次に、第2の工程の反応として、第1の工程の沈澱物を濾別して回収した濾液4300mlに、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 結晶359gと NaOH 結晶52g（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に対して等モルに該当する。）を溶解して混合溶液とし、反応容器に投入した。混合溶液に空気15000ml/minの割合で吹き込んで攪拌しながら、温度70℃において24時間酸化反応を行なって、第2の工程の沈澱物を生成させた。

【0058】続いて、第2の工程の沈澱物を濾別、回収した濾液4300mlを用いて、第2の工程の反応と同一条件で酸化反応を行なって、第3の工程の沈澱物を生成させ、これを濾別した。

【0059】得られた、第1～3の工程のそれぞれの沈澱物を常法により、洗浄、乾燥して209g、205g、212gの粒子粉末を得た。

20 【0060】得られた、それぞれの粒子粉末は、X線回折の結果、ジャロサイトであり、図1～図3に示す走査型電子顕微鏡写真（ $\times 2000$ ）の通り、それぞれ22 μm 、22 μm 、21 μm 六面体状の凝集した球状を呈した粒子であった。

【0061】実施例3～7、比較例1～2

実施例2の第1の工程における硫酸第一鉄水溶液の濃度及び使用量、アルカリ金属の硫酸塩水溶液の種類、濃度、使用量及びFeに対する割合、硫酸水溶液の濃度、使用量及び全反応溶液に対する濃度並びに反応温度、第2、第3の工程においては、それぞれ直前の工程におけるジャロサイト粒子粉末の収量に相当する硫酸第一鉄7水塩の使用量及び同一の水酸化アルカリとその使用量並びに同一の反応温度を種々変化させた以外は、実施例2と同様にしてジャロサイト粒子粉末を得た。

【0062】尚、比較例1においてはゲータイト粒子が混入し、比較例2においてはジャロサイト粒子が生成しなかった。

【0063】この時の主要製造条件及び諸特性を表1及び表2に示す。

40 【0064】

【表1】

第 1 の 工 程 に お け る ジ ャ ロ サ イ ト 粒 子 の 生 成												
実施例 及び 比較例	硫酸第一鉄水溶液		アルカリ金属の硫酸塩水溶液				硫 酸 水 溶 液			反応温度 (℃)	ジャロサイト粒子粉末	
	濃 度 (mol/l)	使用量 (l)	種 類	濃 度 (mol/l)	使用量 (l)	Feに対する 割合	濃 度 (mol/l)	使用量 (l)	全反応溶液 に対する 濃度 (mol/l)		平均 粒子径 (μm)	収 量 (g)
実施例 2	1.8	2.5	NaOH	0.45	1.0	10	0.23	1.0	0.05	70	22	209
3	2.3	3.5	"	1.60	0.5	10	0.81	0.5	0.09	70	20	349
4	0.7	2.5	"	3.10	1.0	170	0.09	1.0	0.02	70	3	98
5	1.1	2.5	KOH	2.70	1.0	100	0.14	1.0	0.03	70	23	320
6	1.8	2.5	NaOH	0.45	1.0	10	0.23	1.0	0.05	80	28	288
7	1.8	2.5	"	0.45	1.0	10	0.23	1.0	0.05	45	5	4
比較例 1	0.4	2.5	NaOH	0.09	1.0	10	0.05	1.0	0.01	70	—	18
2	1.8	2.5	"	0.45	1.0	10	0.23	1.0	0.05	40	—	0

【0065】

【表2】

実 施 例	第2及び第3の工程におけるジャロサイト粒子の生成							
	硫酸第一鉄7水塩の使用量 (g)	水酸化アルカリ		反応温度 (℃)	第2の工程の ジャロサイト粒子粉末		第3の工程の ジャロサイト粒子粉末	
		種類	使用量 (g)		平均 粒子径 (μm)	収 量 (g)	平均 粒子径 (μm)	収 量 (g)
実施例2	359	NaOH	52	70	22	210	21	210
3	600	"	86	70	20	340	22	350
4	168	"	24	70	3	95	4	94
5	550	KOH	111	70	24	320	24	315
6	495	NaOH	71	80	28	260	29	250
7	7	"	1	70	6	3	5	6

【0066】＜非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の製造＞
実施例8～24

比較例3～6；

【0067】実施例8

実施例2で得られたジャロサイト粒子の沈澱物8600ml（ジャロサイトとして400gに該当する。）を洗浄した後、1000mlの水に分散して懸濁液とした。

【0068】該懸濁液に18mol/lのNaOH水溶液193ml（ジャロサイト中の SO_4 に対して1.05当量に該当する。）を添加し、温度60℃において30分間加熱攪拌して茶色の沈澱物を生成させた。

【0069】生成した沈澱物を常法により、濾別、洗浄、乾燥して190gの茶色粒子粉末を得た。

【0070】得られた粒子粉末は、X線回折の結果、図4に示す通り、明確なピークを示さず、図5に示す通り、熱分析の結果、強く化学吸着した水が存在し、図6に示す電子顕微鏡写真（ $\times 100$ ）の通り、球状を呈し

ており、平均径18 μm 、BET比表面積250 m^2/g 、かさ密度0.78 g/ml の非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末であった。

【0071】実施例9～24、比較例3～6

ジャロサイト粒子粉末の種類、水性分散液の濃度、アルカリ水溶液の種類及び使用量、加熱攪拌の温度及び時間を種々変化させた以外は実施例8と同様にして非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末を得た。

【0072】尚、比較例3～6で得られた粒子粉末をX線回折で観察した結果、比較例3及び4は明確なピークが認められ、比較例5及び6は反応が不十分でジャロサイトが混在していた。

【0073】この時の主要製造条件及び諸特性を表3に示す。

【0074】

【表3】

実施例 及び 比較例	被処理 ジャロサイト粒子粉末		非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の生成							
			水酸化アルカリ		加熱攪拌条件		粉 体 特 性			
	種類	使用量 g/ℓ	種類	当量	温度 (℃)	時間 (分)	収量 (g)	平均径 (μm)	BET (m ² /g)	かさ密度 (g/ml)
実施例8	実施例2	400	NaOH	1.05	60	30	190	18	250	0.78
" 9	" 1	"	"	"	"	"	190	20	250	0.81
" 10	" 3	"	"	"	"	"	190	21	250	0.80
" 11	" 4	"	"	"	"	"	183	4	200	0.76
" 12	" 5	"	"	"	"	"	191	22	220	0.79
" 13	" 6	"	"	"	"	"	193	27	220	0.85
" 14	" 7	"	"	"	"	"	185	4	260	0.76
" 15	実施例2	110	"	"	"	"	52	17	220	0.77
" 16	"	940	"	"	"	"	450	18	250	0.75
" 17	"	400	KOH	"	"	"	195	20	240	0.75
" 18	"	"	NH ₄ OH	"	"	"	189	19	230	0.76
" 19	"	"	NaOH	1.5	"	"	191	19	200	0.77
" 20	"	"	"	2.0	"	"	193	18	200	0.77
" 21	"	"	"	1.05	35	"	194	21	280	0.72
" 22	"	"	"	"	85	"	189	20	190	0.77
" 23	"	"	"	"	60	10	189	19	170	1.05
" 24	"	"	"	"	"	60	188	22	230	0.73
比較例3	実施例2	400	NaOH	1.05	95	30	—	—	—	—
" 4	"	"	"	"	60	120	—	—	—	—
" 5	"	1200	"	"	"	30	—	—	—	—
" 6	"	400	"	0.8	"	"	—	—	—	—

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、安価な硫酸第一鉄を用いて生成されたジャロサイト粒子を加水分解させて得られた非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末あり、球状を呈した平均径3～30μmの大きな粒子でBET比表面積が150～300m²/gと非常に大きく、しかも、かさ密度が0.7～1.1g/mlと高い為、発塵性が少なく作業性に優れているので、活性度の高い吸着剤、脱臭剤及び触媒として好適である。

【0076】尚、塗料、印刷インク、化粧品、ゴム・プラスチック用の着色顔料、フェライト及び磁気記録用磁性

【0077】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2の第1の工程で得られたジャロサイト

30 粒子粉末の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(×2000)である。

【図2】実施例2の第2の工程で得られたジャロサイト粒子粉末の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(×2000)である。

【図3】実施例2の第3の工程で得られたジャロサイト粒子粉末の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(×2000)である。

【図4】実施例8で得られた非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末のX線回折図である。

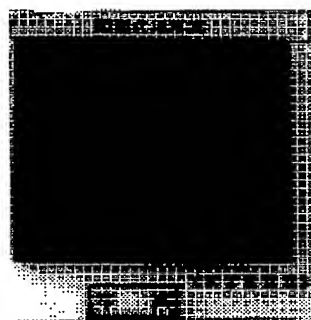
【図5】実施例8で得られた非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の熱分析図である。

【図6】実施例8で得られた非晶質含水酸化第二鉄粒子粉末の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(×1000)である。

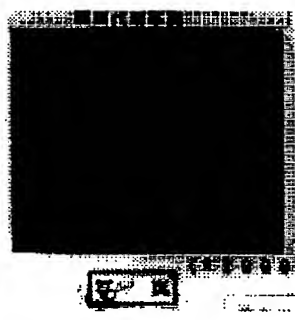
【図1】



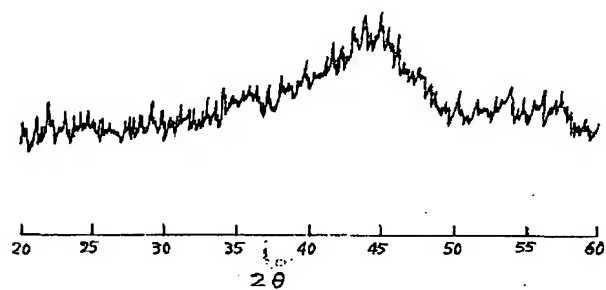
【図2】



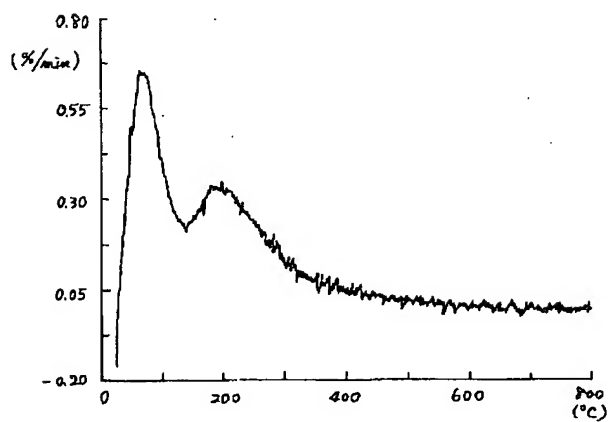
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

